

<報文>酢酸溶液におけるネプツニウムおよびウランの陰イオン交換

著者	菅野 卓治, 阿部 重喜
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	18
号	1
ページ	23-28
発行年	1962-08-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32408

酢酸溶液におけるネプツニウムおよびウランの陰イオン交換

菅野卓治* 阿部重喜*

Studies on Anion Exchange Behaviors of Neptunium and Uranium in Acetate Solution. By Takuji KANNO and Shigeki ABE.

The distributions of neptunium and uranium between strongly basic anion exchanger Dowex 2 and acetate solution were studied.

The distribution coefficient (K_d) of Np (V) was about 1 in 1~2M solution of acetic acid, and it was slightly increased with increasing the concentration of acetic acid. Np (IV) showed a maximum distribution in 2M solution of acetic acid, and its distribution coefficient was about 4.4. The distribution coefficient of Np (V) was about 10 in 0.2M solution of sodium acetate; however, it was decreased with increasing the concentration of sodium acetate.

The distribution coefficient of uranium was very high either in acetic acid solution or in sodium acetate solution, which was $5 \times 10^2 \sim 10^3$ between 0.01 and 2 M acetic acid. In sodium acetate solution, the distribution coefficient of uranium was decreased with increasing the concentration of sodium acetate, and in this result a linear relation was observed between $\log K_d$ and $\log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, and the tangent of its linear line was about -1 . From this result, it was shown that the anionic species of uranium adsorbed in the resin was $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$. The uranium adsorbed in the resin was easily eluted with 0.5M perchloric acid solution.

(Received June 11, 1962)

1. 緒 言

原子炉燃料の再処理には主に Purex 法が用いられているが、Purex 法によつて分離されたウランおよびプルトニウムの精製はイオン交換樹脂法あるいは溶媒抽出法によて行われている。

硝酸、塩酸等の無機酸溶液から陰イオン交換によつて種々の元素を分離するための研究は Kraus その他の人々によつて詳しく行なわれている¹⁾。しかし酢酸等の有機酸溶液中における陰イオン交換についての研究は比較的少く、特に酢酸溶液からの陰イオン交換については、2, 3 の報告が見られるにすぎない。すなわち Horne 等²⁾は 8 M 以下の酢酸溶液からは亜鉛は陰イオン交換樹脂に吸着しないことを述べ、また斎藤等³⁾はトリウムが吸着しないことを報告している。また Hecht 等⁴⁾は酢酸塩と塩酸の溶液から陰イオン交換樹脂を用いて微量のウランを分離し、ウランの分析に利用している。しかしこの報告では酢酸溶液でのウランの分布係数等の基礎的な問題については全く検討されていない。

金属イオンと酢酸との間の錯体の生成定数から考えると安定な錯陰イオンを作ると考えられる元素は少く、ウラン、インジウムおよび鉛等極めて少数の元素にすぎないと考えられる。以上の

選鉱製錬研究所報告 第375号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Kraus, K. A. and G. E. Moore: J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951), 9, 13. その他.

2) Horne, R. A., R. H. Holm and M. D. Meyers: J. Phys. Chem. **61** (1957), 1661.

3) 斎藤信房, 関根達也, 田口勇: 日本化学会第12年会発表 (1959).

4) Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak and A. Thiard: Mikrochim. Acta, **1956**, 1283.

ことから酢酸溶液から陰イオン交換樹脂を用いて分離を行えば, ウランは選択性よく他の元素から分けられると考えられる. このような考えから中性子で照射したウランからウランを分離し, あるいは精製する際の基礎を明らかにする目的で, まずネプツニウムおよびウランについて検討を行つた.

2. 実験並びに結果

1) 実験方法

実験に用いた陰イオン交換樹脂は主に Dowex 2X8 (100~200メッシュ) で, あらかじめ 1M の塩酸と水酸化ナトリウム溶液で調整を行つて塩素型とした後, 塩素イオンを認めなくなるまで酢酸ナトリウム溶液を通して酢酸型とした. この樹脂は水洗後充分風乾した後, 実験に使用した. 風乾樹脂の真空デシケーター中における減量は13%であつた.

ネプツニウムおよびウランの分布係数は平衡法によつて求め, 25°C の恒温槽中において時々振盪しながら24時間放置して平衡に達せしめた後, 水層中の濃度を求め分布係数を計算した.

ネプツニウムとしては ^{239}Np を用い, 井戸型 γ 線シンチレーションカウンターによつて計数を行つて, 分布係数を求めた. またウランの定量はフラボノールによる比色法⁵⁾によつた.

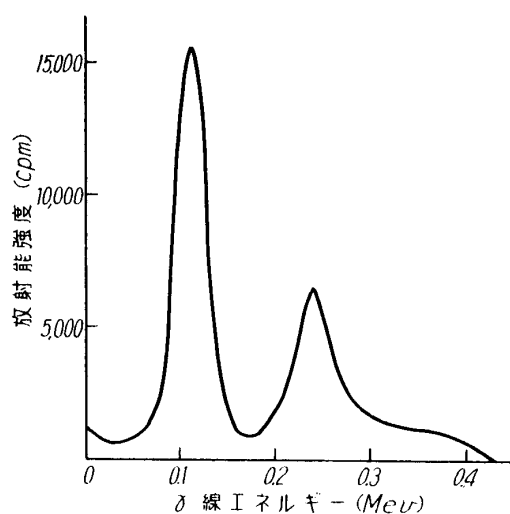
2) ネプツニウム-239の調製

上に述べたようにネプツニウムの実験には照射ウランから分離した ^{239}Np を用いたが, その分離法を次に述べる.

JRR-1 あるいは JRR-2 で照射した硝酸ウランまたは酸化ウランを硝酸に溶解し, 0.5M 硝酸溶液とした後 200mg の硫酸第一鉄を加えてネプツニウムを4価に還元し, 0.15M の TTA-ベンゼン溶液で10分間抽出を行つた. 水層を除いた後 0.5M 硝酸溶液で数回洗滌し, 10M 硝酸溶液で逆抽出を行なつた. 水層はベンゼンで洗滌して水層に溶解している TTA を除いた. この水層を硝酸溶液から湯煎上で数回乾固を繰返してネプツニウムを5価に酸化した後 0.5M 硝酸とし, TTA-ベンゼンで洗滌して4価のネプツニウムと抽出の際伴われてきた核種を除いた. 水層は更にベンゼンで洗滌した後硝酸について4~5M とし, 湯煎上で加熱してベンゼンを追出した.

TTA-ベンゼン洗滌液の γ 線スペクトルを見るに, ネプツニウム-239と思はれるピークは余り認められず, 硝酸溶液で蒸発を繰返すことによりほとんど5価に酸化されたと考えられる.

以上のようにして精製したネプツニウムの γ 線スペクトルおよび半減期を求めた結果, それぞれ第1図および第2図に示した結果を与えた. すなわち γ 線スペクトルは既に報告されている ^{239}Np の γ



第1図 ^{239}Np の γ 線スペクトル

線スペクトル⁶⁾とよく一致した形を与え, また半減期もネプツニウム-239の半減期2.33日とよく

5) 菅野卓治: 分析化学, 8 (1959), 714.

6) 日本分析化学会編: 新分析化学講座, 第4巻 放射化学分析法 (1959), 204.

一致した。以上の結果から得られたネプツニウム-239は放射化学的に十分純粋なものと考えられた。

このようにして作ったネプツニウム(V)の原子価を確認する目的で TBP に対する分布係数を見た。5 M の硝酸溶液から19% TBP-クロシン溶液に抽出する際の分布係数は Alcock 等の結果⁷⁾によればネプツニウム(VI)およびネプツニウム(IV)でそれぞれ11および4とされネプツニウム(V)は、抽出されないとされている。上記の操作によつて得られたネプツニウム(V)は分布係数として0.03を与えた。この結果から考え、得られたものはほとんど定量的に5価の状態で存在すると考えられた。

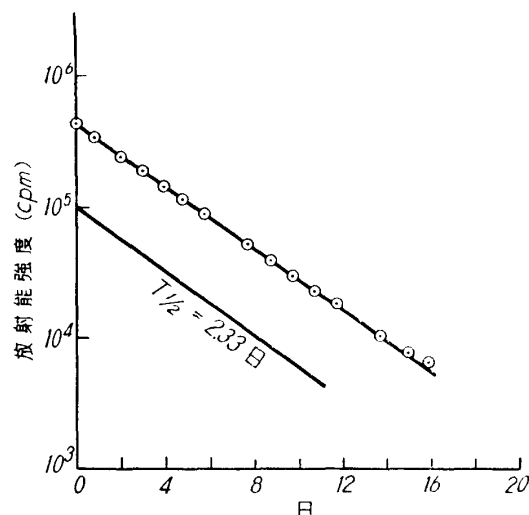
ネプツニウム(V)の酢酸および酢酸ナトリウム溶液は硝酸溶液を湯煎上で完全に蒸発乾固した後、それぞれ 1M の酢酸溶液、または酢酸ナトリウム溶液にとかして調製した。またネプツニウム(IV)溶液は上記の酢酸溶液にスルファミン酸第一鉄溶液を 0.1M となるように加えネプツニウムを4価に還元して調製した。

3) ネプツニウムの分布係数

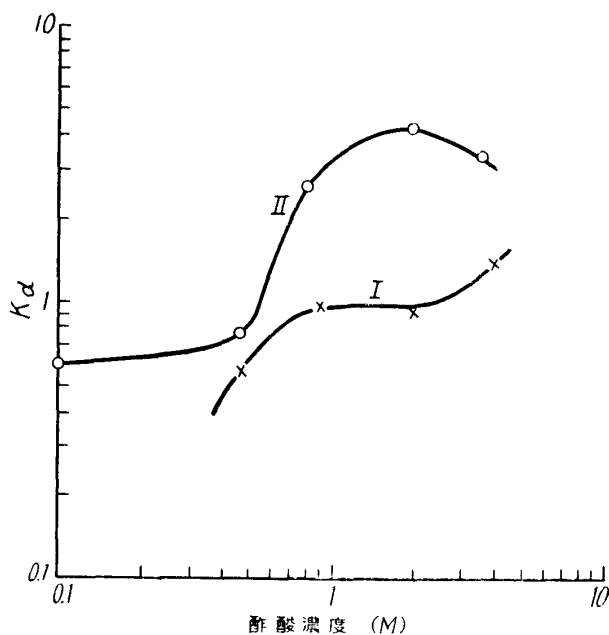
5 価のネプツニウムについて酢酸濃度による分布係数の変化を検討した結果は第3図曲線 I に示したように酢酸 1~2 M において分布係数は大略 1 を示したが、酢酸の濃度が高くなるに従い幾分分布係数が増す傾向を示した。4 価のネプツニウムでは第3図曲線 II に示したように5 価の場合より分布係数が幾分高く、2 M 酢酸で極大を示し、約 4.3 を与えたが、さらに酢酸の濃度を増すと分布係数は減少する。

次に酢酸ナトリウム溶液における5 価のネプツニウムの分布係数を見た。結果は第4図に示したように酢酸の場合よりはかなり大きく、0.2~0.4M 酢酸ナトリウム溶液において10を示したが、酢酸ナトリウムの濃度が高くなるに従つて分布係数は急激に低下した。

以上のようにネプツニウムの分布係数は小さいので、カラム法によれば容易に流出すると思われる。これを確かめるためにカラムに対するネプツニウム(V)の挙動を検討した。Dowex 2X8 (酢酸型) のカラム (直径10mm, 高さ 40mm) を用いて 0.5M 酢酸による流出曲線を第5図に示した。ネプ



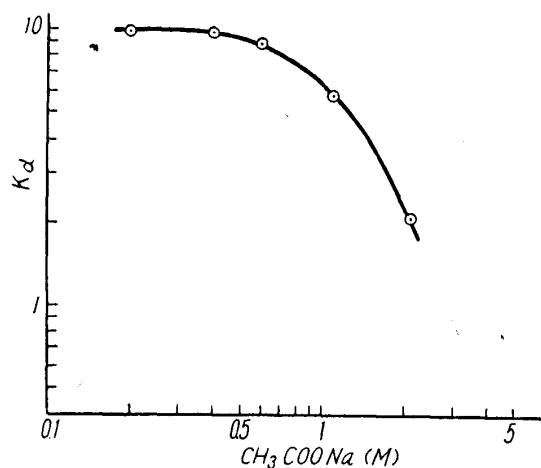
第2図 ^{239}Np の減衰曲線



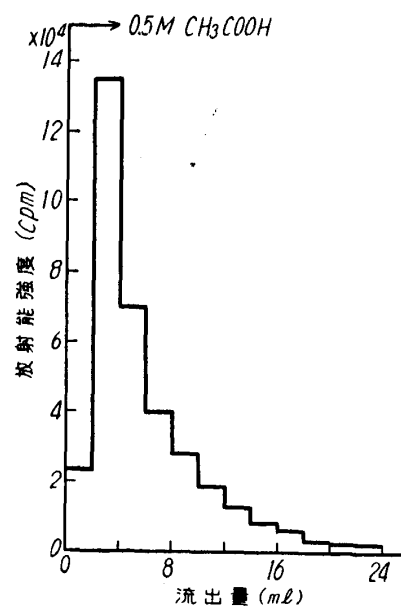
第3図 酢酸溶液における Np の分布係数
曲線 I Np^{5+} 曲線 II Np^{4+}

7) Alcock, K., G. F. Best, E. Hesford and H. A. McKay: J. Inorg. Nucl. Chem. 6 (1958), 328.

ツニウムは容易に流出することが認められた。



第4図 酢酸ナトリウム溶液における Np^{5+} の分布係数

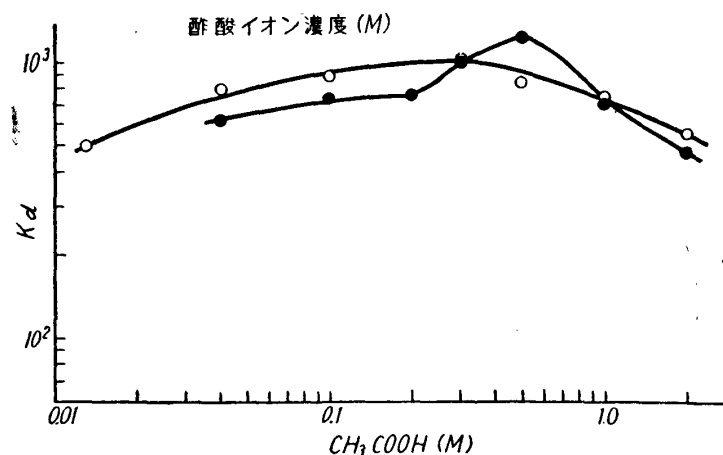


第5図 Np^{5+} の流出
カラム: Dowex 2X8 (100~200メッシュ)
直径 10mm, 高さ 40mm
流速 0.6 ml/cm²/min

4) ウランの分布係数

ウラニルイオンと酢酸との間の錯体生成については Ahrlund⁸⁾ によつて検討されており, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ の錯陰イオンができると報告されている。

Dowex 1X8 (200~400メッシュ) および Dowex 2X8 (100~200メッシュ) を用いて酢酸濃度によるウランの分布係数の変化を見た。その結果は第6図に示したように Dowex 1 および



第6図 酢酸溶液におけるウランの分布係数
● Dowex 1X8 ○ Dowex 2X8

Dowex 2 の間には特に大きな差は認められず、何れも大きな分布係数を与えたが、0.01~2 Mの間では酢酸濃度により余り大きな影響が認められなかった。すなわち分布係数は 0.3~0.5M 酢酸において極大を与えるゆるやかな曲線を示し、極大附近における分布係数は 10^3 を示した。カラム法で行つた場合、ウランの吸収帯の移動はほとんど認められなかった。

酢酸溶液の場合と同様にして酢酸ナトリウムの濃度による分布係数の変化を見た。その結果は第7図に見られるように Do-

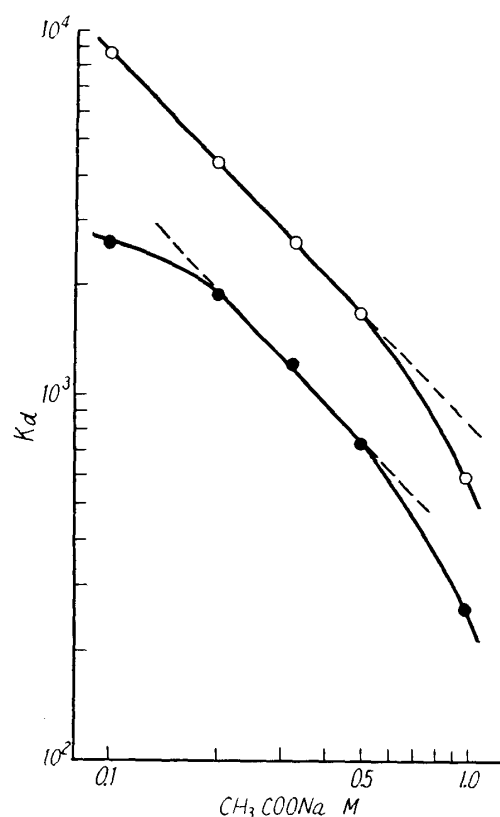
8) Ahrlund, S.: Acta Chem. Scand. 5 (1951), 199.

wex 2 の方が Dowex 1 に比べ数倍大きな分布係数を与えたが、いずれの場合においても酢酸ナトリウムの濃度が高くなるに従つて分布係数は急激に小さくなる。Dowex 2 について $\log K_d$ と $\log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ との関係を見るに直線部分が認められ、その傾斜は -1 を示した。Dowex 1 の場合も範囲は狭いが、同様に -1 の傾斜をもつた直線部分が認められた。これらのことから考えると Dowex 1 および Dowex 2 に吸着される陰イオンは -1 価をもつものであり、 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ であると考えられる。この結果は Ahrlund が光度法で求めた結果と一致する。

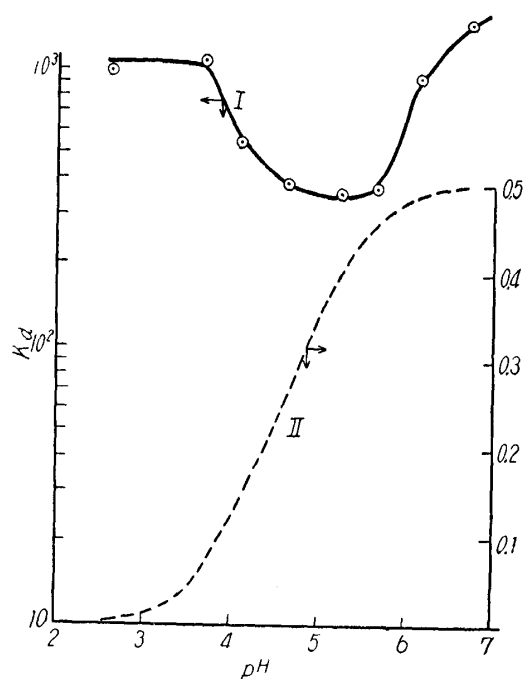
5) ウランの吸着におよぼす pH の影響

酢酸のような弱酸中の反応においては濃度と共に pH が大きな影響をもつことが多い。それゆえ酢酸+酢酸ナトリウムの全濃度を 0.5M とし、その割合を変えて pH によるウランの分布係数の変化を検討した。結果は第8図曲線 I にあげた。酢酸のみの場合は pH2.6 で、3.7 附近まではほぼ一定の値を示したが、pH が更に高くなると分布係数が急激に低下する。しかし pH 6 以上では分布係数は再び増大して酢酸ナトリウム単独の時の値に近づく。

このような複雑な挙動を示す原因については未だ明らかでないが、酢酸の解離定数および酢酸ウラニル錯陰イオンの生成定数から計算すれば、 0.5M 酢酸溶液(酢酸イオン 0.0035M) 中では加えたウラニルイオンの内99%以上が $\text{UO}_2-(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ として存在すると考えられ、これ以上酢酸イオンが増大しても錯陰イオンの濃度はほとんど一定と考えることができる。これに対し 0.5M 酢酸塩溶液中における pH と酢酸イオンとの関係を求めると第8図曲線 II の如くなり、pH 3 以上において酢酸イオンの濃度が急激に増大することが認められる。第8図曲線 I および II を比較した場合、明らかに酢酸イオンの増加とウランの分布係数の減少とはよい対称をなしており、pH 範囲は非常によく一致する。このことから考えれば分布係数の低下は酢酸イオンの急増による交換反応の抑制によるものと考えられる。しかし pH 6 以上における分布係数の増加の原因については明確な解



第7図 酢酸ナトリウム溶液におけるウランの分布係数
○ Dowex 1X8 ● Dowex 2X8



第8図 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ を 0.5M とした時の pH によるウランの分布係数の変化、並びに酢酸イオン濃度(計算値)

積ができない。しかしウラニルイオンは pH の高い場合多核錯体を作ることがよくいわれており、このような原因による見掛け上の分布係数の増加をも充分考慮する必要があると思われる。

6) ウランの吸着に対する共存陰イオンの影響

試料の溶解その他による他種陰イオンの混入は実際の操作上避けられないことである。それゆえ塩素イオンおよび硝酸イオンが共存した場合の影響について2, 3検討を行った。結果は第1表に示した。これから見られるように塩素イオンおよび硝酸イオンの添加により明らかに分布係数の低下が見られた。塩素イオンを添加した場合の pH の影響を見るに pH の高い方が分布係数の大きいことが認められた。

第1表 ウランの吸着に対する共存陰イオンの影響

溶 液 組 成	pH	Kd
0.5M CH ₃ COOH	2.6 ₁	9.1×10 ²
" +0.01M NH ₄ Cl	2.9 ₁	6.8×10 ²
" +0.05M NH ₄ Cl	2.9 ₁	1.0×10 ²
" +0.05M HCl	1.4 ₃	吸着せず
" +0.05M NH ₄ NO ₃	2.9 ₀	67
0.5M CH ₃ COONa	6.7 ₈	1.5×10 ³
" +0.05M HCl	5.5 ₄	2.5×10 ²
0.3M CH ₃ COONa+0.05M HCl	5.2 ₈	1.5×10 ²

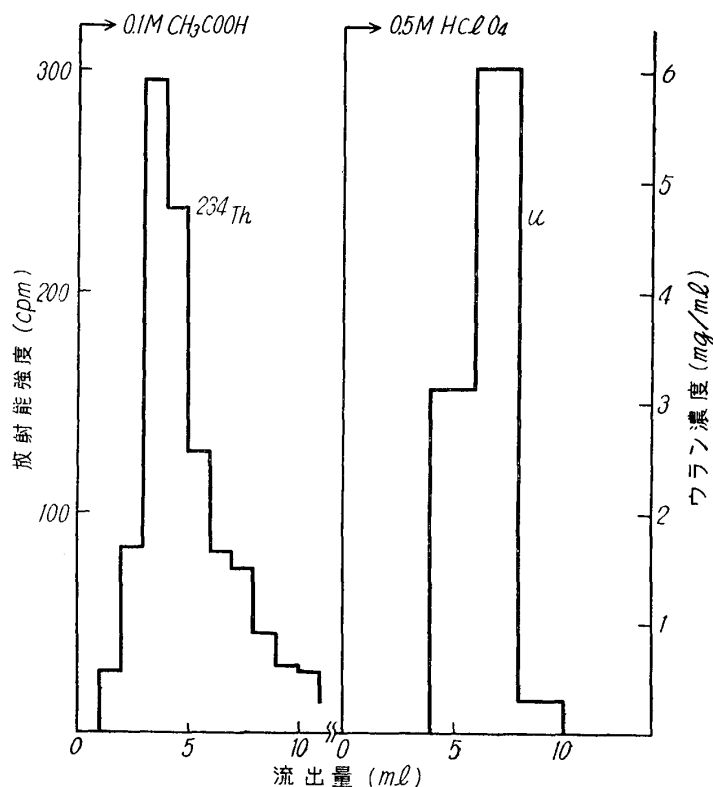
の大きいことが認められた。

0.5M 酢酸溶液に 0.05M の塩酸を加えた場合は pH 1.4 となりウランの吸着は全く認められなかった。しかし 0.05M 程度の塩素イオンを添加した場合、pH 2.9 以上で分布係数は 10² 程度であって、分離に利用することができる。

7) ウランの溶離および

トリウムとの分離

酢酸溶液からトリウムが吸着しないことが報告されているので、Dowex 2X8 (100~200メッシュ) のカラム (直径 10mm, 高さ 35mm, 酢酸型) を用いてウランとトリウムの分離の様子を見た。トリウムとしてはトリウム-234を用い、流出液を 1 ml 宛分取して、G-M カウンターで計数した。結果は第9図に示したように、トリウムとウランは非常に容易に分離されることが認められた。カラムに吸着したウランは 0.5M の過塩素酸で容易に溶離された。この方法によれば中性子で照射したトリウムからウラン-233 を容易に分離することが可能であると考えられる。



第9図 ウランとトリウムの分離

カラム: Dowex 2X8 (100~200メッシュ) 酢酸型

直径 10mm, 高さ 35mm, 流速 0.6ml/cm²/min